

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-002966

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl. C08G 69/26

(21)Application number : 2001-189895

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.2001

(72)Inventor : YOSHIDA HIDEKAZU
MARUYAMA TAKESHI
SUZUKI KENTA

(54) POLYAMIDE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide resin, especially a polyamide resin whose gelation is suppressed.

SOLUTION: In the polyamide resin, ≥ 70 mol. % of a diamine component is m-xylylenediamine and the total contents of tertiary nitrogen comprising nitrogen based on imino compounds and nitrogen based on tertiary amides is ≤ 0.5 mol. % with respect to the total nitrogen content based on secondary amides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2966

(P2003-2966A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl.

C 0 8 G 69/26

識別記号

F I

C 0 8 G 69/26

テマコード* (参考)

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-189895 (P2001-189895)

(22) 出願日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 吉田 秀和

大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

東洋紡績株式会社本社内

(72) 発明者 丸山 岳

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株

式会社ポリマー開発センター内

(74) 代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリアミド樹脂、特にゲル化が抑制されたポリアミド樹脂を提供する。

【解決手段】 ジアミン成分の70モル%以上がm-キシリレンジアミンであり、かつ、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の合計の二級アミドに基づく窒素に対するモル比 (モル%) で表わされる三級窒素の含有量が0.5モル%以下であることを特徴とするポリアミド樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジアミン成分の 70 モル%以上が m-キシリレンジアミンであり、かつ、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の合計の二級アミドに基づく窒素に対するモル比（モル%）で表わされる三級窒素の含有量が 0.5 モル%以下であることを特徴とするポリアミド樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド樹脂、特にゲル化が抑制されたポリアミド樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 食品、飲料品、医薬品、化粧品などの酸素による食味や風味、効能の変化を抑制して長期の保存安定性を目的として種々の酸素バリアー性素材が開発されている。このような酸素バリアー性素材としては、例えば、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【0003】 特に、例えば、m-キシリレンジアミン（以下、MXD と略することもある）とアジピン酸（以下、AA と略することもある）を構成成分とするポリ m-キシリレンアジパミド（MXD-6）などの、m-キシリレンジアミン（MXD）をジアミン成分とするポリアミドは優れた酸素バリアー性を有する素材として注目されている。

【0004】 ところが、MXD をジアミン成分とするポリアミドはゲル化し易いという欠点を有する。このゲル化物はポリアミド樹脂の製造時に重合釜に堆積して釜汚れの原因となる。重合釜の汚れは釜を開放して清掃するしか方法が無く、清掃に要する時間と費用はコスト等の点から無視できない。また、釜の汚れは、不溶・不融性の異物となり、製品であるポリアミド樹脂に混入して、このポリアミド樹脂から得られる成形体の品質低下を生じる。

【0005】 上記問題点を解決する目的で、特公昭 51-24297 号公報、特公昭 51-25065 号公報、特公昭 51-25066 号公報、特公昭 51-41906 号公報には、ポリアミド製造時に、次亜リン酸ソーダなどのリン化合物、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物を添加する方法が開示されている。ところが、これらの方法はゲル化抑制にある程度効果を有するが、ゲル化抑制の程度が低く根本的な解決策とはならない。

【0006】 上記のごとく、ポリアミドのゲル化抑制を目的とした提案は多数あるが、今だ決定的な方法が無いのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ゲル化が抑制され、かつ酸素バリアー性を有するポリアミド樹脂を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ジアミン成分の 70 モル%以上が m-キシリレンジアミンであり、かつ、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の合計の二級アミドに基づく窒素に対するモル比（モル%）で表わされる三級窒素の含有量が 0.5 モル%以下であることを特徴とするポリアミド樹脂である。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のポリアミド樹脂は、ポリアミドを構成するジアミン成分の 70 モル%以上が m-キシリレンジアミン（MXD）である必要がある。ポリアミドを構成するジアミン成分の内、MXD が 70 モル%未満であると、酸素バリアー性が著しく低下する。好ましくは、ポリアミドを構成するジアミン成分の内、MXD が 75 モル%以上であるのがよく、更に好ましくは 80 モル%以上である。

【0010】 本発明のポリアミド樹脂を構成する成分は、ジアミン成分の内、MXD が 70 モル%以上であれば特に限定されないが、本発明のポリアミド樹脂の構成としては、MXD とアジピン酸（AA）から得られる m-キシリレンアジパミド（MXD-6）、MXD とセバシン酸（以下、SA と略することもある。）から得られる m-キシリレンセバカアミド（MXD-10）、MXD とイソフタル酸（以下、IPA と略することもある。）から得られる m-キシリレンイソフタルアミド（MXD-1）、が好ましい。また、MXD と、上記の AA、SA、IPA の中から選ばれる 2 種もしくは 3 種を任意の割合で組み合わせてなる酸成分とから得られる共重合ポリアミドも好ましい。

【0011】 本発明のポリアミド樹脂を構成するジアミン成分としては、MXD 以外のジアミンも、ジアミン成分の内、30 モル%未満の範囲で使用できる。このようなジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサレンジアミン、ビス-（4, 4'-アミノヘキシル）メタン等の脂環式ジアミン類、バラキシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。これらは、2 種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。上記のジアミン成分の中でもヘキサメチレンジアミン、バラキシリレンジアミンが好ましい。

【0012】 本発明のポリアミド樹脂を構成する酸成分としては上記 AA、SA、IPA 以外に、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、

テレフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類が使用できる。これらは、2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

【0013】さらに、上記、ジアミン成分、酸成分以外にも、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカブロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類も共重成分として使用できる。共重成分として使用する場合は、 ϵ -カプロラクタムが好ましい。

【0014】本発明のポリアミド樹脂は、三級窒素の含有量が0.5モル%以下である必要がある。本発明において、「三級窒素の含有量」とは、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の含有量の合計を示す。本発明において、「三級窒素の含有量」は、二級アミドに基づく窒素に対するモル比（モル%）で表わす。三級窒素の含有量を0%とすることは困難であるが、三級窒素含有量が少ないほどゲル化に対する分子量依存性が小さくなり、品質の安定したポリアミド樹脂が得られ、該ポリアミド樹脂から形成される成形体の品質も向上する。三級窒素の含有量が0.5モル%を超えると、低分子量域でもゲル化が生じ、ポリアミド樹脂、該ポリアミド樹脂から形成される成形体の品位低下をきたすだけでなく、反応釜の汚れを促進する。三級窒素の含有量は、好ましくは0.48モル%以下であるのがよく、さらに好ましくは0.45モル%以下である。

【0015】本発明のポリアミド樹脂を得る方法は特に限定せず、後述の実施例における製造方法に準ずる方法によって得ることができる。具体的には、三級窒素の含有量を0.5モル%以下とするための方法として、例えば、後述のように、製造時の条件を特定条件とする方法が挙げられる。

【0016】三級窒素の含有量を0.5モル%以下とするための方法の1つとして、ポリアミド樹脂製造時の、原料調合工程（バッチ方式製造法の場合）、あるいはアミド化工程（連続工程式製造法の場合）におけるアミノカルボン酸塩の水溶液濃度（以下、塩濃度と略することもある。）を高くする方法が好ましく用いられる。塩濃度を高くすること（水溶媒の量は減少する）により、ポリアミド樹脂のゲル化が抑制される。その理由としては、例えば、高分子化学25 318（1968）によると、2分子の末端アミノ基からの脱アンモニア反応による三級窒素化合物であるイミン生成に対して、水素カチオンが触媒として働き反応を促進することが示されている。このことから考えて、塩濃度を高くする（逆に水溶媒の量は減少する。）ということは、アミノカルボン酸塩のイオン解離が起こり難くなることとなり、結果として触媒作用を持つ水素カチオン濃度が減少してイミンの生成が抑制されることになる。ここで、生成したイミンは三官能性化合物であることから、末端カルボキシ

ル基が反応する三級アミドとなり三次元化してゲル化の原因となる。本発明において、塩濃度は80wt%以上であるのが好ましく、さらに好ましくは85wt%以上であるのがよい。塩濃度が80wt%未満であると、イミンの生成量が増加してゲル化し易くなる。

【0017】また、三級窒素の含有量を0.5モル%以下とするための方法の1つとして、下記のように、ポリアミド樹脂製造時の製造時間を調整する方法が好ましく用いられる。本発明において、ポリアミド樹脂製造時の製造時間（以後、製造時間と略することもある）とは、ポリアミド製造に要する時間、即ち、原料（ジアミンとジカルボン酸とからのアミノカルボン酸塩水溶液）を重合釜へ投入後（バッチ方式製造法の場合）、あるいは原料のアミド化工程への供給開始（連続工程式製造法の場合）から、ポリマーの取り出しまでに要する時間を示す。本発明において、製造時間は210分以下であるのが好ましく、さらに好ましくは190分以下、特に好ましくは180分以下であるのがよい。製造時間が210分を超えると、三級窒素の含有量が増加するだけでなく、ポリアミド樹脂の劣化による着色や分子量低下を誘発しやすい。

【0018】さらに、ポリアミド樹脂の製造において、原料の投入開始からポリマーの取り出しまでを連続工程とするのが好ましい。連続工程とすることにより、連続バッチ生産の場合の、釜残として残留した前バッチの一部や、釜の壁面や攪拌翼などに付着したポリマーが熱履歴を受けて三級窒素量の増加原因となることが防止され、製造時間の大幅な短縮及び製造工程の清浄化が可能となり、三級窒素の含有量を低減させることができる。

【0019】ポリアミド樹脂の製造において、重合温度もイミン生成に関与するが、イミン生成反応は、ジアミンとジカルボン酸の反応初期にも生じ、また、ポリアミドの構造、組成による融点や熔融粘度によっても、イミン生成に関与する温度が変化することから、本発明のポリアミド樹脂の製造において、重合温度はこれらの諸条件に応じて適宜設定され、特に限定されない。

【0020】なお、本発明のポリアミド樹脂の製造においては、本発明の作用を阻害しない範囲で必要に応じて、水酸化ナトリウムや酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物、次亜リン酸ソーダなどのリン化合物を、熱分解抑制を目的として、あるいは重合触媒として加えてもよい。

【0021】本発明のポリアミド樹脂の相対粘度（ R_v ）は、本発明のポリアミド樹脂から得られる成形体の機械的特性の点から、1.85～3.5であるのが好ましい。 R_v が1.85未満では分子量が小さすぎて機械的特性が低下しやすい。 R_v が3.5を超えると重合に長時間を要しポリマーの劣化や好ましくない着色の原因となりやすく、生産性が低下しコストアップ要因となる。また、三級窒素の含有量を低減させてもゲル化が生

じやすくなる。

【0022】本発明のポリアミド樹脂は、製造上の点からゲル化時間は長いほど好ましいが、少なくとも7時間以上であることが好ましく、さらには8時間以上であるのが好ましい。

【0023】本発明のポリアミド樹脂の酸素透過係数は、その用途の点から、5以下であるのが好ましく、更に好ましくは4以下であるのがよい。酸素透過係数は、その値が小さいほど酸素を透過し難くなることを意味し、酸素透過係数の低い材料を用いた容器や包装材は、食品、飲料品、医薬品、化粧品等の長期保存安定性に優れることになる。

【0024】本発明のポリアミド樹脂は酸素バリア性を有するフィルム、シート、容器、包装袋などに好適に使用できる。また、本発明のポリアミド樹脂を、例えばポリエチレンテレフタレートなどの酸素バリア性の小さい他のポリマーにブレンドすることにより、他のポリマーの酸素バリア性の改良も可能となる。

10

*

$$Rv = \frac{t}{t_0}$$

t_0 : 溶媒の落下秒数

t : 試料溶液の落下秒数

【0027】(3) 三級窒素の含有量
実施例及び比較例のポリアミド樹脂を、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解し、NMR分光器 (Unity-500、バリアン社製) を用いて、炭素¹³ (C^{13}) のスペクトルを解析して、三級窒素の含有量を求めた。

【0028】(4) 酸素透過係数
実施例及び比較例のポリアミド樹脂の酸素透過係数を、※

$$CEG (meq/kg) = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^6 \quad \text{式2}$$

A : 滴定量 (ml)

B : 溶液のブランク滴定量 (ml)

N : エタノール性水酸化カリウムの濃度 (mol/L)

f : エタノール性水酸化カリウムのファクター

W : ポリアミド樹脂重量

【0030】(6) アミノ末端基濃度 (AEG)

$$AEG (meq/kg) = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^6 \quad \text{式3}$$

A : 滴定量 (ml)

B : 溶媒のブランク滴定量 (ml)

N : エタノール性塩酸の濃度 (mol/L)

f : エタノール性塩酸のファクター

W : ポリアミド樹脂重量

【0031】2. 試験結果

上記試験結果を表1に示す。

* 【0025】試験例

試験方法

(1) ゲル化時間

内容量約20mlの枝付き試験管に、100℃で24時間減圧乾燥した実施例及び比較例のポリアミド樹脂3gを入れ、減圧窒素置換を3回行なった後、30ml/分の窒素ガスを流しながら、260℃恒温のオイルバス中に浸漬し、所定時間加熱を行なった。加熱処理したポリアミド樹脂0.25gを、96%の硫酸25mlに室温下で16時間溶解した際の、不溶分を視認するまでに要した時間をゲル化時間とした。

【0026】(2) 相対粘度 (Rv)

実施例及び比較例のポリアミド樹脂0.25gを、溶媒として96%の硫酸25mlに溶解して試料溶液とし、該試料溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で溶媒及び試料溶液の測定した落下秒数より、下記の式1を用いて相対粘度 (Rv) を求めた。

式1

※ JISK7126に準拠して、24℃、100%RHの条件で測定した。

【0029】(5) カルボキシル末端基濃度 (CEG)
実施例及び比較例のポリアミド樹脂0.2gに、ベンジアルコール10mlを加え、180±5℃にて5分間で溶解させて溶解液とした。該溶解液を水中にて15秒間冷却し、フェノールフタレンを指示薬として、1/2規定エタノール性水酸化カリウムで滴定し、下記式2を用いてカルボキシル末端基濃度 (CEG) を求めた。

★実施例及び比較例のポリアミド樹脂0.6gを、フェノール/エタノール (vol比4/1) 50mlに溶解し、水/エタノール (vol比3/2) 20mlを加え、指示薬メチルオレンジを加え、1/10規定エタノール性塩酸水溶液で滴定し、下記式3を用いてアミノ末端基濃度 (AEG) を求めた。

$$(A-B) \times N \times f$$

W×1000

【0032】

【実施例】実施例1

原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程より構成されるポリアミドの連続製造工程において、170℃で溶融したアジピン酸 (AA) を3.039kg/hrの供給量で、また60℃に加熱したm-キシリレンジアミン (MXD) を2.828kg/hrの

供給量で連続的にアミド化工程へ供給した。アミド化工程において供給された原料を、装置内圧が 0.4 MPa 以下、装置内温度が 170℃ から 245℃ へ昇温する条件下で、約 50 分間滞留させてアミド化反応を行ない、初期重合工程へ連続的に供給した。初期重合工程では、装置内温度 265℃、装置内圧 0.4 MPa 以下の条件下で約 60 分間滞留させ、縮合水及び溶媒として使用した水を留去した後、供給量 5 kg/h r で連続的に後期重合工程へ供給した。後期重合工程においては、樹脂温度 260℃、スクリー回転数 150 rpm、ベント真空度 1 hPa の条件下で約 6 分間重縮合させた後、ストランド状で水中へ吐出しポリアミド樹脂を得た。

【0033】実施例 2～8

ポリアミド樹脂の組成、塩濃度、滞留時間（原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーをストランド状で吐出するまでに要した時間）を表 1 に示す構成とした以外は、実施例 1 と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。

【0034】比較例 1

反応釜に、14614 重量部のアジピン酸（AA）を仕込み、十分窒素置換を行ない、窒素雰囲気下に加熱して 170℃ で AA を均一融解した。そこへ 13346.6 重量部の m-キシリレンジアミン（MXD）を攪拌下に連続的に滴加した。滴加に要した時間は 330 分で、この間に装置内温度は 245℃ まで昇温した。引き続き 180 分間で装置内温度を 260℃ まで昇温させた後、残りの 272.38 重量部の MXD を 50 分間で連続的に滴加した。滴加終了後、同温度で更に 60 分間反応させた後、内容物をストランド状で水中へ吐出し、ポリアミド樹脂を得た。なお、反応によって生成する水はコンデンサーを通して系外へ留出させた。

【0035】比較例 3, 5

ポリアミド樹脂の組成を表 1 に示す構成とした以外は、比較例 1 と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。

【0036】比較例 2

加圧式反応釜に、14614 重量部のアジピン酸（AA）、13619 重量部の m-キシリレンジアミン（MXD）、及び水 15200 重量部を仕込み、密閉下 40 分間でジャケット温度を 275℃ まで昇温した。釜内圧を 1 MPa に調圧して水抜きを行ないながら反応させた。反応温度は水の留出とともに上昇し、昇温開始から 260 分で 240℃ まで達した。この時点で放圧を開始し、60 分間で常圧とした。この間に反応温度は 260℃ まで上昇した。同温度で更に 60 分間反応を続けた後、内容物をストランド状で水中へ吐出し、ポリアミド樹脂を得た。

【0037】比較例 4、6～8

ポリアミド樹脂の組成、塩濃度、滞留時間を表 1 に示す構成とした以外は、比較例 2 と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。

【0038】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂は、ゲル化が抑制され、酸素バリア性に優れる。本発明のポリアミド樹脂は酸素バリア性に優れることから、食品、飲料品、医薬品、化粧品などを収容する容器や包装袋、あるいはフィルム、シートなどに広く応用でき、収容物の酸素による食味や風味、効能の変化を抑制して長時間の保存が可能となる。また、ゲル化が抑制されていることから、製造時における生産性向上及び得られるポリアミド樹脂の品質向上が達成できる。

【表 1】

	ポリアミド樹脂				塩濃度 (wt%)	製造 時間 (min)	末端基濃度 (meq/kg)		相対 粘度 (Rv)	三級 窒素 (mol%)	ゲル化 時間 (hrs)	酸素透過係数 (ml・m/m ² ・day ・MPa × 10 ⁻⁴)
	ジカルボン酸成分		ジアミン成分									
	種類	モル%	種類	モル%								
実施例 1	AA	100	MXD	100	100	116	74	71	2.15	0.36	15.5	2.9
実施例 2	AA	100	MXD	100	100	100	69	74	2.16	0.37	14.5	3.0
実施例 3	AA	100	MXD	100	90	120	76	68	2.14	0.40	12.0	2.8
実施例 4	SA	100	MXD	100	100	98	69	72	2.19	0.36	14.0	3.0
実施例 5	AA SA	60 40	MXD	100	100	105	72	71	2.23	0.33	16.0	3.1
実施例 6	AA IPA	80 20	MXD	100	85	115	78	73	2.19	0.41	12.5	2.9
実施例 7	AA	100	MXD HMDA	80 20	100	108	67	73	2.18	0.38	13.5	3.3
実施例 8	AA	100	MXD CLM	85 15	100	113	74	72	2.12	0.29	17.5	3.2
比較例 1	AA	100	MXD	100	100	620	69	73	2.16	0.63	5.0	3.0
比較例 2	AA	100	MXD	100	65	420	75	71	2.12	0.76	2.5	2.9
比較例 3	SA	100	MXD	100	100	620	72	72	2.18	0.59	6.0	3.2
比較例 4	AA SA	60 40	MXD	100	70	400	77	68	2.17	0.66	3.5	3.4
比較例 5	AA SA	80 20	MXD	100	100	620	75	72	2.14	0.60	4.0	3.3
比較例 6	AA IPA	70 30	MXD	100	60	430	73	69	2.16	0.65	4.5	3.1
比較例 7	AA	100	MXD HMDA	65 35	55	450	80	72	2.13	0.71	3.0	5.3
比較例 8	AA	100	MXD CLM	60 40	80	435	70	73	2.12	0.56	6.5	6.1

AA アジピン酸
SA セバシン酸
IPA イソフタル酸
MXD m-キシリレンジアミン
HMDA ヘキサメチレンジアミン
CLM ε-カプロラクタム

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 健太
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
式会社ポリマー開発センター内

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 DC14 EB05
EB06 EB07 EB08 EB09 EB10
EB14 EB34 EB35 EB36 EB37
EB46 EB71 EC04 EC05 EC06
EC07 EC08 EC09 EC14 EC16
EC47 EC48 GB06 JB02 JB29
JB50